разрываются более ракционноспособные связи. На рис. 3 показана зависимость количества разорванных связей $\alpha$ от времени деструкции. Видно, что после некоторого момента времени (когда пленка полностью насытилась раствором серной кислоты) наблюдается прямолинейная зависимость степени превращения от времени, что соответствует протеканию реакции во внутренней кинетической области.

Авторы благодарят Дубровину Л. В. и Новикова Д. Д.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дубровина Л. В., Тимофеева Г. И., Коршак В. В., Павлова С. А.* Изучение молекулярно-массового распределения полиарилатов.— Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 11, с. 2011.
2. *Тимофеева Г. И., Дубровина Л. В., Коршак В. В., Павлова С. А.* Вискозиметрические свойства полиарилатов.— Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 11, с. 2008.
3. *Аскадский А. А.* Физикохимия полиарилатов. М.: Химия, 1968, с. 137.

Институт химической физики АН СССР

Симферопольский филиал Севастопольского приборостроительного института

Поступила в редакцию 8.IX.1980

---

УДК 541.64:539.3:546.214

# ВЛИЯНИЕ ОЗОНОКИСЛОРОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ НАПРЯЖЕНИЯ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

***Блинов Н. Н., Карпова С. Г., Попов А. А., Заиков Г. Е.***

Процессы, приводящие к изменению структуры твердых полиолефинов под воздействием агрессивных сред и механических напряжений, привлекают в настоящее время пристальное внимание исследователей. Развивая работы в этой области, мы провели исследование воздействия озона на кристаллический ориентированный ПЭ высокой плотности. Исследовали температурно-временные характеристики процесса релаксации напряжения при постоянной деформации на воздухе и в атмосфере озонокислородной смеси для двух отличающихся на порядок концентраций озона.

Релаксацию напряжения исследовали на релаксометре ИХФ АН СССР, позволяющем проводить опыты при различных температурах и в различных газовых средах. Релаксацию проводили в диапазоне температур 20—70° на воздухе и в атмосфере озонокислородной смеси, концентрация озона в которой составляла 0,05 моль/м$^3$ и 0,7 моль/м$^3$ и измерялась спектрофотометрическим способом. Образцы ПЭ высокой плотности (ПЭВП) с числом разветвлений 0,3—0,5 на 1000 С, $\overline{M}_w/\overline{M}_n \leqslant 2$ готовили прессованием из гранул при давлении $2 \cdot 10^7$ Па и температуре 165° с последующей ориентацией методом локального нагревания при 90°. Кратность вытяжки $\lambda=7{,}5$. Толщина пленок составляла $(16-20) \cdot 10^{-6}$ м.

Для определения кинетической области при окислении ПЭВП озонокислородной смесью в исследуемом диапазоне концентраций озона было проведено исследование накопления карбонильных групп в образцах в зависимости от толщины образца. Концентрацию характеризовали по оптической плотности максимума поглощения в области 1700—1710 см$^{-1}$ в ИК-спектрах, снятых на приборе «Specord IR-71».

На рис. 1, *а* приведена зависимость $D_{1710}$ от толщины пленки $\delta$ при $[O_3]=0{,}7$ моль/м$^3$. Видно, что для малых толщин оптическая плотность, а значит и пропорциональная ей величина концентрации карбонильных групп, растет линейно с ростом толщины образца, а после $\delta=20 \cdot 10^{-6}$ м дальнейшее увеличение толщины не приводит к росту $D_{1710}$. Отсюда мож-

но оценить кинетическую область для ПЭВП $\delta_{кр}=20\cdot10^{-6}$ м. Для $[O_3]=$ $=0{,}05$ моль/м$^3$ размеры кинетической области получились несколько больше, поэтому толщина исследуемых образцов во всех опытах обычно не превышала $20\cdot10^{-6}$ м. Озон получали пропусканием кислорода через зону электрического разряда.

Зависимости приведенного напряжения $\sigma/\sigma_0$ от $\lg(t/t_0)$ приведены на рис. 1, *б*. Здесь $\sigma_0$ — начальное напряжение образца ПЭ в момент времени $t=0{,}75$ с после начала релаксации, $\sigma$ — текущее напряжение, $t$ — время. Из сравнения кривых видно, что при 20° кривая *2* изменяется симбатно

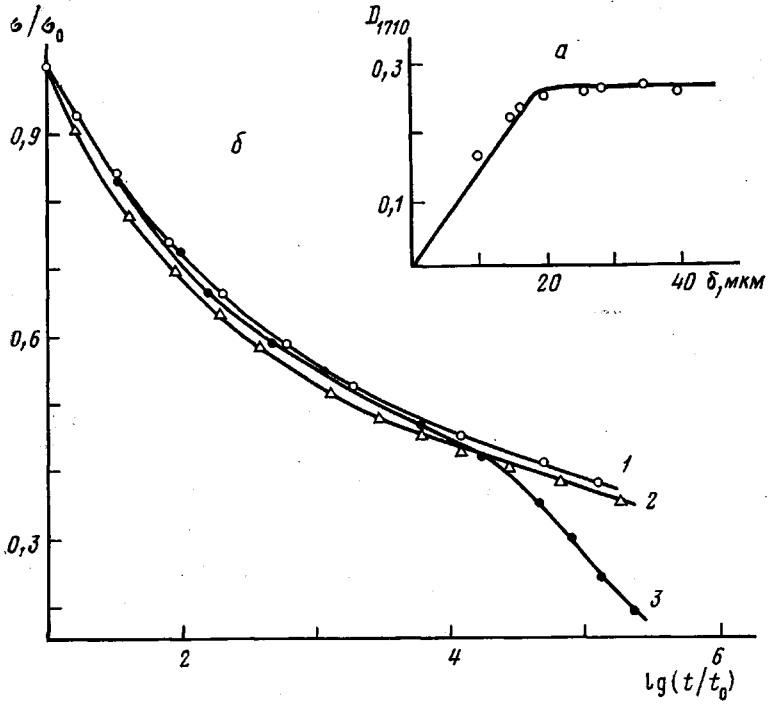


Рис. 1. Зависимость оптической плотности $D_{1710}$ от толщины образца ПЭВП при $[O_3]=0{,}7$ моль/м$^3$, 20° (*а*) и кривые релаксации напряжения ПЭВП при 20° на воздухе (*1*) при $[O_3]=0{,}5$ (*2*) и 0,7 моль/м$^3$ (*3*) (*б*)

с кривой *1* и лежит несколько ниже. Отсюда можно заключить, что в исследуемом диапазоне времен (до 5 ч) при 20° и $[O_3]=0{,}05$ моль/м$^3$ озон еще слабо влияет на процесс релаксации напряжения. По-другому происходит релаксация напряжения при той же температуре 20°, но большей на порядок концентрации $O_3$, равной 0,7 моль/м$^3$.

В первые 12—15 мин ($\lg(t/t_0)\approx4$) кривая *3* идет выше кривой *2* и практически совпадает с кривой *1*. Такой ход кривой *3* может быть связан с процессом сшивания за счет рекомбинации радикалов, возникающих при окислении. Так как скорость сшивания пропорциональна концентрации радикалов во второй степени, то, видимо, поэтому сшивание проявляется при более высокой скорости инициирования (кривая *3*), не обнаруживаясь при низкой концентрации озона (кривая *2*). Но с ростом степени окисления более существенное влияние оказывает процесс деструкции макромолекул, что выражается в более крутом спаде напряжения.

Еще заметнее (рис. 2) эти процессы (деструкция и сшивание) обнаруживаются при более высокой температуре (45°). При малой концентрации озона, а значит и радикалов, преобладает процесс деструкции. Если при 20° с той же концентрацией $O_3$ деструкция практически не обнаруживалась за время эксперимента, то при 45° кривая *2* идет заметно ниже

кривой *1* и уже через 40—60 мин после начала опыта ($\lg (t/t_0) \approx 4{,}5$) накапливается достаточное количество дефектов, которое меняет характер кривой, приводя к более резкому спаду напряжения.

Сходная зависимость была зафиксирована и для высокотемпературной релаксации напряжения ориентированного ПП [1]. С ростом [$O_3$] характер релаксационной зависимости меняется (кривая *3*). На начальной стадии (~15 мин) преобладающее влияние на эту зависимость оказывает сшивание. Это проявляется в том, что кривая *3* проходит не только выше кривой *2*, но и выше кривой *1*, соответствующей релаксации напряжения на воздухе в отсутствие озона. Но как и в уже рассмотренных случаях, вклад деструктивного процесса по мере окисления начинает преобладать,

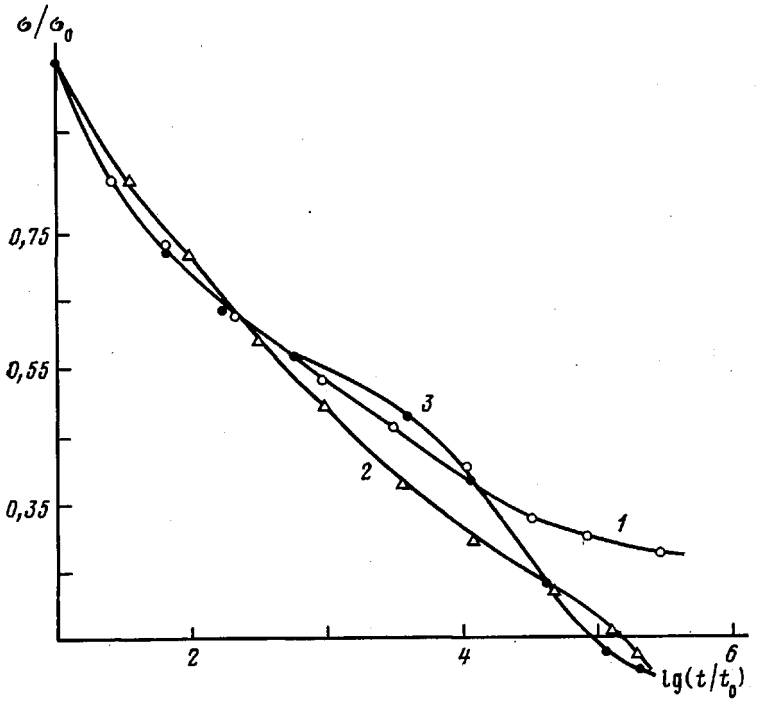


Рис. 2. Кривые релаксации напряжения ПЭВП при 45° на воздухе (*1*), при [$O_3$]=0,05 (*2*) и 0,7 моль/м$^3$ (*3*)

о чем свидетельствует заметное увеличение скорости релаксации напряжения.

Для проверки вышеизложенных выводов были проведены независимые исследования изменения ММР ПЭВП в процессе озонирования в условиях, соответствующих кривой *3* (рис. 3). Анализ ММР проводили методом температурного осаждения [2]. Интегральные кривые распределения приведены на рис. 2. Кривая *1* отражает распределение образца, отрелаксировавшего на воздухе в отсутствие озона, кривая *2* — образца в момент наибольшей выпуклости кривой *3* на рис. 2 ($\lg t \approx 3{,}5$ или $t=4$ мин, [$O_3$] =0,7 моль/м$^3$) и кривая *3* — после 5-часовой релаксации при той же концентрации озона. Из сравнения кривых *1* и *2* видно, что сшивание действительно происходит, затрагивая прежде всего наиболее низкомолекулярные фракции. В то же время высокомолекулярная часть меняется незначительно с тенденцией к деструкции. Эта тенденция становится совершенно очевидной при больших временах окисления (кривая *3*), при этом заметно уменьшается доля как высокомолекулярной, так и средней фракции ПЭ (для этих фракций кривая смещена влево). Но характер низкомолекулярной части кривой свидетельствует о конкуренции сшивания и деструкции.

Следовательно, данные по изменению ММР хорошо согласуются с испытаниями по релаксации напряжения.

Таким образом, проведенное исследование свидетельствует об определяющем влиянии окислительных процессов на релаксацию напряжения в ПЭВП. В атмосфере озонокислородной смеси происходит деструкция полимерных цепей. При больших концентрациях озона ~0,7 моль/м³ обнаружено наличие процесса сшивания низкомолекулярных фракций по-

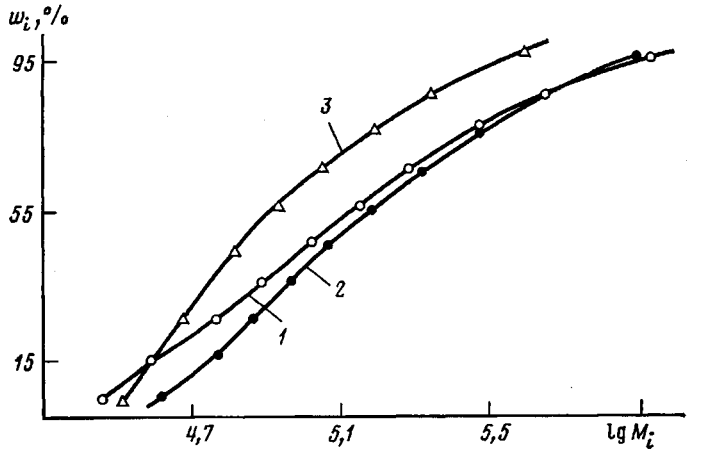


Рис. 3. Изменение ММР ПЭВП; $\lambda$=7,5 при озонировании с [$O_3$]=0,7 моль/м³, $\varepsilon$=8%, $T$=45°: *1* – неокисленный образец; *2*, *3* – образцы после релаксации в озоне через 4 мин (*2*) и 5 ч (*3*)

лимера. Наблюдали увеличение скорости релаксации с температурой и с ростом приложенного к образцу напряжения.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность З. А. Романовой за снятие ММР наших образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Воронков Е. Б., Масалимов К. Т., Разумовская И. В., Рапопорт Н. Я., Мусаелян И. Н.* Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 7, с. 510.
2. *Гольдберг В. М., Бельговский И. М., Изюмников А. Д.* Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 977.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию 12.IX.1980

---

УДК 541.64:547.322

# ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВИНИЛХЛОРИДА И ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА В СОБСТВЕННЫХ СОПОЛИМЕРАХ

*Левинский А. И., Борт Д. Н., Попов В. А.*

Для количественного описания кинетики сополимеризации, проводимой разными способами, необходима информация о растворимости мономеров в собственных сополимерах как функции состава сополимера, состава мономерной смеси и температуры. В настоящей работе изучена растворимость винилхлорида (ВХ), винилиденхлорида (ВДХ) и их смеси в собственных сополимерах разного состава.